

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



99/B-002

AL

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  D06P 1/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/15182  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Dezember 1990 (13.12.90)  ≡ US 5,244,549
---	----	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT90/00052

(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Mai 1990 (31.05.90)

(30) Prioritätsdaten:  
A 1329/89 1. Juni 1989 (01.06.89) AT

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): VEREIN  
ZUR FORDERUNG DER FORSCHUNG UND ENT-  
WICKLUNG IN DER TEXTILWIRTSCHAFT [AT/  
AT]; Wichnergasse 9, A-6800 Feldkirch (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*) : BECHTOLD, Thomas  
[AT/AT]; Mozartstraße 34, A-6850 Dornbirn (AT).

(74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw. ; Wilhelm-Greilstraße  
16, A-6020 Innsbruck (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu-  
ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (eu-  
ropäisches Patent)\*, DK (europäisches Patent), ES (eu-  
ropäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (eu-  
ropäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU  
(europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (eu-  
ropäisches Patent), US.

#### Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: PROCESS FOR REDUCING DYES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTION VON FARBSTOFFEN

(57) Abstract

In a process for reducing dyes in aqueous solution, a pair of electrodes is immersed in the solution. The cathode potential is maintained below the value at which hydrogen is evolved. A reducing agent is then used, the redox potential of which, increased by the charge transfer overvoltage required for the reduction of the oxidized form of the reducing agent to the reduced form at the cathode, is less than the cathode potential.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen in wässriger Lösung, wobei ein Elektrodenpaar in die Lösung eingebbracht wird, dessen Kathodenpotential unterhalb des Wertes gehalten wird, bei dem Wasserstoffentwicklung auftritt und nachher ein Reduktionsmittel verwendet wird, dessen Redoxpotential (Halbstufenpotential), vermehrt um die Ladungstransferüberspannung zur an der Kathode stattfindenden Rückführung der oxidierten Form des Reduktionsmittels in die reduzierte, unterhalb des Kathodenpotentials liegt.

## BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gahan	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

### Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen in wäßriger Lösung mit pH >9, unter Verwendung eines Reduktionsmittels mit einem

5 Redoxpotential von über 400 mV, das in reduzierter und oxidierter Form gelöst vorliegt, wobei ein Elektrodenpaar in die Lösung eingebracht wird, dessen Kathodenpotential unterhalb des Wertes gehalten wird, bei dem Wasserstoffentwicklung auftritt.

10 In der Textilveredlung besitzen Küpenfarbstoffe zur Färbung von Cellulosefasern einen beachtlichen Marktanteil (ca. 12,5 %, Weltverbrauch ca. 25 000 t/Jahr). Insbesondere aufgrund der hohen Echtheiten zählt diese Farbstoffklasse zu den hochwertigen Farbstoffen.

15 Bei der Anwendung in der Färberei werden die primär nicht faseraffinen, unlöslichen Farbstoffpartikel durch Reduktion in ihre laugenlösliche Leukoform übergeführt. Der reduzierte Farbstoff besitzt hohe Affinität zum Substrat und zieht nun rasch auf das

20 Färbegut auf. Ist die Aufziehphase beendet, erfolgt die Oxidation der Leukoform zur Fixierung des Farbstoffs, wobei sich das wasserunlösliche Pigment bildet.

25 Die Farbstoffe sind in ihrer chemischen Grundstruktur häufig anthrachinoide oder indigoide Typen. Schwefelfarbstoffe sind den Küpenfarbstoffen in qualitativer Sicht unterlegen, preislich aber sehr günstig, sodaß sie einen relativ großen Marktanteil in der Cellulosefärberei besitzen (25 %, 50 000 t/Jahr).

30 Die Anwendung der Schwefelfarbstoffe erfolgt analog den Küpenfarbstoffen, wobei die Reduktion der Schwefelfarbstoffe bereits bei niedrigeren Redoxpotentialen möglich ist.

Viele Textilfarbstoffe anderer Farbstoffklassen besitzen in ihren fargebenden Molekülteilen Azo-Gruppen.

35 Diese Azogruppen lassen sich reduktiv irreversibel

spalten, was zur Zerstörung von Farbstoffen (Abziehen und Korrektur von Fehlfärbungen) ausgenutzt werden kann.

Reduktionsmittel werden auch zur Zerstörung überschüssiger Bleichmittel, zur reduktiven Bleiche (Wolle) und reduktiven Abwasserbehandlung (Entfärbung) eingesetzt.

- Das Hauptreduktionsmittel für Küpenfärbungen und zur reduktiven Spaltung von Azofarbstoffen ist  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  Natriumdithionit ("Hydro"), das im alkalischen Milieu ein Reduktionspotential von ca. -1000 mV aufweist.
- Sulfinsäurederivate (Rongalit-Typen BASF) werden für Reduktionen bei höheren Temperaturen (Dämpfprozesse, HT-Verfahren) eingesetzt (Reduktionspotential bei 50°C ca. -1000 mV). Sulfinsäurederivate können durch den Einsatz von Schwermetallverbindungen, wie Ni-Cyanokomplexen, Co-Komplexen etc. aktiviert werden. Der Einsatz von Anthrachinon-Verbindungen als Beschleuniger für die eingesetzten Reduktionsmittel wurde vorgeschlagen, wird aber praktisch wenig durchgeführt.
- Andere Reduktionsmittel sind Thioharnstoffdioxid (-1100 mV), Hydroxyaceton (-810 mV) und Natriumborhydrid (-1100 mV). Indigo liegt bezüglich des erforderlichen Reduktionspotentials (ca. -600 mV) zwischen den Küpenfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen. Hier können neben "Hydro" auch Hydroxyaceton/Natronlauge als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Historisch wurden Eisenvitriol ( $\text{FeSO}_4$ )-Kalk-Küpen, Zink-Kalk-Küpen und Gärungsküpen eingesetzt.
- Für Schwefelfärbungen können aufgrund des niedrigeren erforderlichen Reduktionspotentials auch andere Reduktionsmittel verwendet werden. Hauptreduktionsmittel sind  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaHS}$  (Reduktionspotential ca. -500 mV). Auch Glucose/Natronlauge Mischungen wurden eingesetzt.

In verschiedenen indischen Arbeiten (vgl. E.H.Daruwalla in TEXTILE ASIA, September 1975, Seite 165 ff ) wurde bereits ein Verfahren der eingangs charakterisierten Art vorgeschlagen, bei welchem durch das Anlegen einer Gleichspannung der Verbrauch von Natriumdithionit ver- 5 ringert wird. Diese Verringerung ist darauf zurückzu- führen, daß das Reduktionsmittel an der Kathode in eine Form übergeführt wird, welche ein erhöhtes Reduktions- vermögen aufweist. Durch die Reaktion mit dem Farbstoff 10 zerfällt dieser Stoff in die selben Produkte wie das Natriumdithionit selbst. Diese Produkte können bei der angelegten Spannung an der Kathode nicht regeneriert werden. Dabei liegt diese Spannung ohnedies in einer Höhe, die nur bei der verwendeten Quecksilberelektrode 15 brauchbar ist, bei praktisch anwendbaren Elektroden- materialien aber bereits zu schädlicher Wasserstoff- entwicklung führen würde.

Die derzeit eingesetzten Reduktionsmittel führen zu verschiedenen Nachteilen bei ihrer Anwendung:  
20 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist eine relativ teure Chemikalie, die von vielen Ländern eingeführt werden muß. Bei den Färbevor- gängen muß ein großer Überschuß an Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bezogen auf die theoretisch zur Reduktion benötigte Menge, einge- setzt werden. Im Färbebad muß zuerst der in der Flotte 25 vorhandene Sauerstoff entfernt werden, erst danach kann die Farbstoffreduktion beginnen. Während des Färbevor- ganges wird durch Luftsauerstoff aus der Umgebung laufend Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> verbraucht. Die Einsatzmengen betragen pro kg Farbstoff ca. 1,25 bis 2,5 kg Reduktionsmittel.  
30 Durch die hohen Einsatzmengen kommt es zu einer An- reicherung von Oxidationsprodukten des Reduktions- mittels in der Färbeflotte. Eine Wiederverwertung der Färbeflotte wird dadurch nur in den wenigsten Fällen möglich. Die Reduktionsmittelmenge muß im Färbebad bis

zur Beendigung des Färbevorgangs zur vollständigen Reduktion ausreichen. Das Färbebad wird daher mit einer relativ großen Reduktionsmittelmenge abgelassen. Die Oxidation erfolgt daher in einem neuen Behandlungsbad, da sonst der gesamte noch vorhandene Reduktionsmittel-  
5 überschuß im Färbebad mit oxidiert werden muß.

Das Reduktionsmittelbad führt im Abwasser zu einer beachtlichen Sauerstoffzehrung, was zu Abwasserproblemen führt. Bei der Verwendung von Sulfiden als Reduktions-  
10 mittel sind die Beschaffungskosten relativ gering, die Abwasserproblematik gewinnt hier aber laufend an Bedeutung, da hier neben der Sauerstoffzehrung auch beachtliche Toxizität und Geruchsprobleme auftreten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die dargestellten Nachteile der bisherigen Reduktionsmittel zu vermeiden. Dies wird dadurch erreicht, daß ein Reduktionsmittel verwendet wird, dessen Redoxpotential (Halbstufenpotential), vermehrt um die Ladungstransfer-  
20 überspannung zur an der Kathode stattfindenden Rück-führung der oxidierten Form des Reduktionsmittels in die reduzierte, unterhalb des Kathodenpotentials liegt.

Gemäß der Erfindung wird somit der Farbstoff nicht direkt an der Elektrode reduziert, was zwar bereits vorgeschlagen worden ist, sich jedoch nicht bewährt hat. Vielmehr wird ein Reduktionsmittel eingesetzt, das in üblicher Weise den Farbstoff reduziert, dabei oxidiert wird und in dieser oxidierten Form an die Kathode gelangt, wo es wieder in seinen ursprünglichen Zustand rückgeführt wird. Redoxsysteme dieser Art bezeichnet man in der Elektrochemie als Mediatoren. Solche Mediatoren zur Reduktion von Farbstoffen anzuwenden, lag aus mehreren Gründen nicht nahe. Es wurden Mediatoren bisher an sich kaum in wäßriger

Lösung eingesetzt, im alkalischen Bereich nur ganz ausnahmsweise, und über einem pH-Wert 9 überhaupt nicht. Die bisher zur Reduktion von Farbstoffen eingesetzten Substanzen sind andererseits für das erfindungsgemäße Verfahren nicht verwendbar, da ihre Oxidationsprodukte nur bei Kathodenspannungen in den Grundzustand überführbar wären, bei denen längst eine unzumutbare Wasserstoffentwicklung an der Kathode stattfinden würde.

Die Kathode reduziert also das reversible Redoxsystem, welches nach Erreichen des Reduktionspotentials des Farbstoffs seinerseits in der Lage ist, den Farbstoff zu reduzieren. Durch die Einstellung des optimalen Redoxpotentials in Lösung können Farbtonverschiebungen, wie sie durch Überreduktion hervorgerufen werden, vermieden werden. Das vorgelagerte reversible Redoxsystem hat die Aufgabe, in der Färbeflotte ein laufend regenerierbares Reduktionspotential zu erzeugen, wodurch kein weiteres Reduktionsmittel der Färbeflotte zugegeben werden muß. Der durch Luftoxidation verbrauchte Anteil an Reduktionsmittel wird laufend an der Kathode wiedererneuert. In der Färbeflotte entstehen keine Folgeprodukte aus der Reduktionsmittelzugabe. Eine Anreicherung durch den üblicherweise notwendigen Nachsatz an Reduktionsmittel tritt ebenfalls nicht auf. Nach einer Entfernung des nicht fixierten Farbstoffs (Zentrifugation, Filtration,...) kann das Färbebad wiederverwendet werden, wobei nur das mit der Ware verlorene Flottenvolumen ersetzt werden muß. Ein Chemikalienverbrauch im üblichen Sinn tritt nicht auf. Sogar die Farbstoffwiederoxidation kann im Färbebad vorgenommen werden, was laut Literaturangabe zu einer Verbesserung der Reibechtheit des Farbstoffs führen soll (zweifelhaft). Diese Arbeitsweise ist bei den derzeit verwendeten Reduktionsmitteln nicht wirtschaftlich vertretbar, da am Ende des Färbevorganges zu

große Reduktionsmittelmengen in der Färbeflotte verbleiben und ein Ablassen der Färbeflotte kostengünstiger ist. Eine geschlossene Wiederverwertung der gesamten Färbeflotte ohne aufwendige Aufarbeitung kommt hier auch aufgrund der laufenden Anreicherung mit Reduktionsmittelfolgeprodukten nicht in Frage.

Der Einsatz der indirekten elektrochemischen Reduktion senkt daher nicht nur die Kosten an Reduktionschemikalien, sondern ermöglicht erstmalig auch die geschlossene Kreislaufführung der Färbeflossen nach einer Entfernung des Restfarbstoffs. Ein mit Ausnahme der Spülwässer abwasserfreies Färben ist dadurch möglich. Gerade die mit Chemikalien derzeit hoch belasteten Färbeflossen können vollständig im Kreislauf geführt werden.

Verschiedene vorgelagerte Redoxsysteme können zur indirekten elektrochemischen Farbstoffreduktion eingesetzt werden:

Als organische Verbindungen, mit denen das Redoxsystem realisiert werden kann, wurden insbesondere solche mit anthrachinoider Grundstruktur untersucht. Versuche mit Anthrachinonmono- und disulfonsäuren, Hydroxyanthrachinonen und gemischt substituierten Produkten ermöglichen die Reduktion von Schwefelfarbstoffen und Kuparfärbstoffen mit entsprechenden Potentialen. Die Einsatzmengen an der anthrachinoiden Verbindung liegen zwischen  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l und  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, wobei Konzentrationen von etwa  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l günstig sind. Zur Beurteilung der erforderlichen Einsatzmengen an Redoxkatalysator ist aber auch der Sauerstoffeintrag aus der Luft zu berücksichtigen. Durch eine geschlossene Apparatur kann die erforderliche Katalysatormenge reduziert werden.

Anorganische Verbindungen, die für den erfindungsgemäßen

Einsatz verwendbar sind, hat man vor allem unter den Metallkomplexsalzen zu suchen. Beispielsweise ist das System Fe(II/III)-Triethanolamin-Natronlauge als Reduktionsmediator geeignet. Die erreichbaren Potentiale von bis zu -980 mV ermöglichen die Reduktion aller gängigen Kupenfarbstoffe, indigoider Farbstoffe, Schwefelfarbstoffe, Azofarbstoffe ohne Einsatz von sonstigen reduzierenden Substanzen.

Dem Fachmann, dem die Lehre der Erfindung bekannt ist, ist es durchaus zuzumuten, weitere Reduktionsmittel zu finden, welche unter den vorgegebenen Verfahrensbedingungen als Mediatoren einsetzbar sind. Wichtig ist dabei, daß die Aktivität dieser Stoffe während der Nutzungsdauer höchstens geringfügig abnimmt, sodaß eine große Zahl von Reduktionszyklen gewährleistet ist. An der Elektrodenoberfläche soll ein rascher Umsatz erfolgen. Die Katalyse von Nebenreaktionen durch das Reduktionsmittel soll ausgeschlossen sein. Für die technische Anwendung ist natürlich auch noch geringe Toxizität zu fordern.

Die Reduktionswirkung der verschiedenen Redoxsysteme wird im Rahmen dieser Beschreibung immer durch ihr Halbstufenpotential charakterisiert. An sich stellt sich ja bei jedem Potential ein bestimmtes Verhältnis zwischen der reduzierten und der oxidierten Form des verwendeten Stoffes ein. Für technisch einsetzbare Systeme muß aber eine gewisse Belastbarkeit gegeben sein, das erreichte Reduktionspotential darf nicht sofort zusammenbrechen. Praktisch bedeutet dies, daß man etwa in dem Bereich arbeiten wird, in welchem reduzierte und oxidierte Spezies in etwa gleicher Menge vorliegen. Um dieses Potential festzustellen, muß nicht die Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes abgewartet werden, es ist vielmehr auch möglich, dynamisch die

Peakpotentiale der Cv-Kurven festzustellen, zwischen denen das Halbstufenpotential liegt.

Anschließend wird die Erfindung anhand einer Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens und mittels einiger Anwendungsbeispiele näher erläutert. Die Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist in der einzigen Zeichnung schematisch dargestellt.

Die dargestellte Einrichtung umfaßt einen Behälter 11, an dessen Boden sich eine Arbeitskathode 1 aus Kupfer befindet. Zur Beschleunigung des Abtransports der Reduktionsprodukte befindet sich über der Arbeitskathode 1 ein Magnetrührer 8. Zur Messung des Kathodenpotentials mittels des Spannungsmessers 5 ist eine Referenzelektrode 4 (Ag/AgCl) vorgesehen. Die Messung des Potentials in Lösung erfolgt über eine eigene Meßelektrode 3 aus Kupfer oder Platin, die mit der Referenzelektrode verbunden wird. Dadurch ist der Potentialanstieg in der Lösung als Folge des sich aufbauenden Reduktionssystems verfolgbar.

Wesentlich ist, daß die Arbeitsanode 2 durch ein Diaphragma 7 abgeschirmt wird, um in bekannter Weise eine Reoxidation an der Anode zu vermeiden. In den hinsichtlich des Diaphragmas 7 kathodenseitigen Elektrolysenraum wird ein mit zu färbenden Textilien gefüllter Behälter 10 eingebracht, durch den die Lösung mittels der Flottenumwälzpumpe 9 gesaugt wird, woraufhin sie wieder in den Behälter 11 gelangt.

Durch Verwendung von Kathodenmaterial mit hoher Wasserstoffüberspannung kann je nach Laugengehalt mittels des Netzgerätes 6 ein Arbeitspotential von bis zu -1200 mV an der Kathode realisiert werden, ohne daß es zu Wasserstoffentwicklung kommt.

Bei den anschließend beschriebenen Versuchen lagen die Temperaturen zwischen 40 und 50°C, an sich wäre jedoch der gesamte Temperaturbereich von 20 bis 90°C verwendbar.

### Anwendungsbeispiel 1

#### 5 Reduktion eines Küpenfarbstoffs - Indanthrenblau GC

##### Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

Warenengewicht: 6,6 g Bw (100%) Flottenvolumen 130 ml

Farbtiefe: 3% (197 mg Farbstoff)

10 Färbebad: 4 g/l NaOH, 2 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36  $\text{cm}^2$ ), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10  $\text{cm}^2$ ). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei 40°C mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 35 mA) steigt das Potential in der Lösung innerhalb von 20 min auf -940 mV an und wird dort 1 Stunde gehalten. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller.

20 Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

### Anwendungsbeispiel 2

#### Reduktion eines Schwefelfarbstoffs - Hydrosollichtgrün 3B

##### 25 Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

Warenengewicht: 6,68 g Bw (100%) Flottenvolumen 135 ml

Farbtiefe: 5% (334 mg Farbstoff)

Färbebad: 8 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm<sup>2</sup>), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm<sup>2</sup>). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 30 mA) steigt das Potential in der Lösung innerhalb von 20 min auf über -800 mV an und wird dort 40 min gehalten. Während dieser Zeit wurde die Färbezeit auf ca. 60°C erhöht, der Arbeitsstrom steigt dabei bis auf 60 mA an, das Potential in der Lösung erreicht -870 mV. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller.

Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

### Anwendungsbeispiel 3

#### Reduktion eines Azofarbstoffs - Remazolbrillantrot BB

##### Verfahrenstechnische Bedingungen:

Abziehversuch Flottenverhältnis 1:20

20 Warenge wicht: 5,76 g Bw (100%) Flottenvolumen 115 ml  
Farbtiefe: Ausgangsfärbung 10 g Farbst./kg Ware (KKV-gefärbt)  
Färbebad: 8,8 g/l NaOH, 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm<sup>2</sup>), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm<sup>2</sup>). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 20 mA) steigt das Potential in der Lösung innerhalb von 20 min auf -450 mV an. Mit der Erhöhung der Temperatur auf 55°C steigt das Potential auf -800 bis -900 mV an und wird dort 1 Stunde gehalten. Der auf der Ware befindliche Azofarbstoff wird praktisch vollständig zerstört, was normalerweise durch eine Behandlung mit NaOH / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> erreicht wird.

**Anwendungsbeispiel 4**

Reduktion eines indigoiden Farbstoffs BASF Brillantindigo 4B-D

Verfahrenstechnische Bedingungen:

Ausziehverfahren Flottenverhältnis 1:20

5 Warenge wicht: 7,0 g Bw (100%) Flottenvolumen 140 ml

Farbtiefe: 4% (280 mg Farbstoff)

Färbebad: 1,4 g/l NaOH, 30 g/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 g/l Triethanolamin, 0,5 g/l FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 36 cm<sup>2</sup>), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 10 cm<sup>2</sup>). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -1150 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode.

10 Die Ware wird bei RT mit der Lauge benetzt. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms (ca. 10-20 mA) steigt das Potential in der Lösung insbesondere nach der Zugabe 15 des Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> innerhalb von 60 min auf über -870 mV an. Während dieser Zeit wird die Färbetemperatur auf ca. 45°C erhöht. Der auf der Ware befindliche reduzierte Farbstoff wird durch Spülen oxidiert. Die Fertigstellung der Färbung erfolgt durch kochendes Seifen entsprechend den Angaben der Farbstoffhersteller.

20 Die bei der Färbung erreichte Farbtiefe entspricht den Richtwerten der Farbstoffhersteller.

**Anwendungsbeispiel 5**

Reduktion eines Schwefelfarbstoffs - Hydronblau 3R

Verfahrenstechnische Bedingungen:

25 Die Reduktion des Farbstoffs wurde kolorimetrisch erfaßt und ausgewertet.

Färbebad: 4 g/l NaOH, 0,5 g/l Anthrachinon-1,5-disulfonsäure, 10 mg/l Hydronblau 3R

30 Die Arbeitskathode besteht aus Cu (Fläche 88 cm<sup>2</sup>), die Arbeitsanode besteht aus Pt (Fläche 6 cm<sup>2</sup>). Das Arbeitspotential der Cu-Kathode beträgt -850 mV gegen eine AgCl-Referenzelektrode. Nach der Zugabe des Redoxsystems und dem Einschalten des Arbeitsstroms

(ca. 10-20 mA) wird die Reduktion des Farbstoffs kolorimetrisch verfolgt. Bereits bei Raumtemperatur wird das vorgelagerte Anthrachinon-System innerhalb von 20 min bis zu ca. 34% reduziert (Erreichung des Halbstufenpotentials), der nun zugegebene Schwefelfarbstoff wird sofort quantitativ reduziert. Nach Abschalten des Arbeitsstromes kann die Rückoxidation des Schwefelfarbstoffs beobachtet werden.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Reduktion von Farbstoffen in wässriger Lösung mit pH > 9, unter Verwendung eines Reduktionsmittels mit einem Redoxpotential von über 400 mV, das in reduzierter und oxidierter Form gelöst vorliegt, wobei ein Elektrodenpaar in die Lösung eingebracht wird, dessen Kathodenpotential unterhalb des Wertes gehalten wird, bei dem Wasserstoffentwicklung auftritt, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reduktionsmittel verwendet wird, dessen Redoxpotential (Halbstufenpotential), vermehrt um die Ladungstransferüberspannung zur an der Kathode stattfindenden Rückführung der oxidierten Form des Reduktionsmittels in die reduzierte, unterhalb des Kathodenpotentials liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kathode aus Cu, Zn, Pb oder Edelstahl verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reduktionsmittel mit anthrachinoider Grundstruktur verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l bis  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, vorzugsweise etwa  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l, der anthrachinoiden Verbindung verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein Metallkomplexsalz verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß eine Mischung von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l bis  
 $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l Eisen (II)- oder Eisen(III)-Salz mit  
Triethanolamin verwendet wird.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

AT 9000052

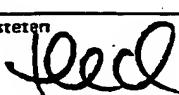
SA 37567

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/09/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

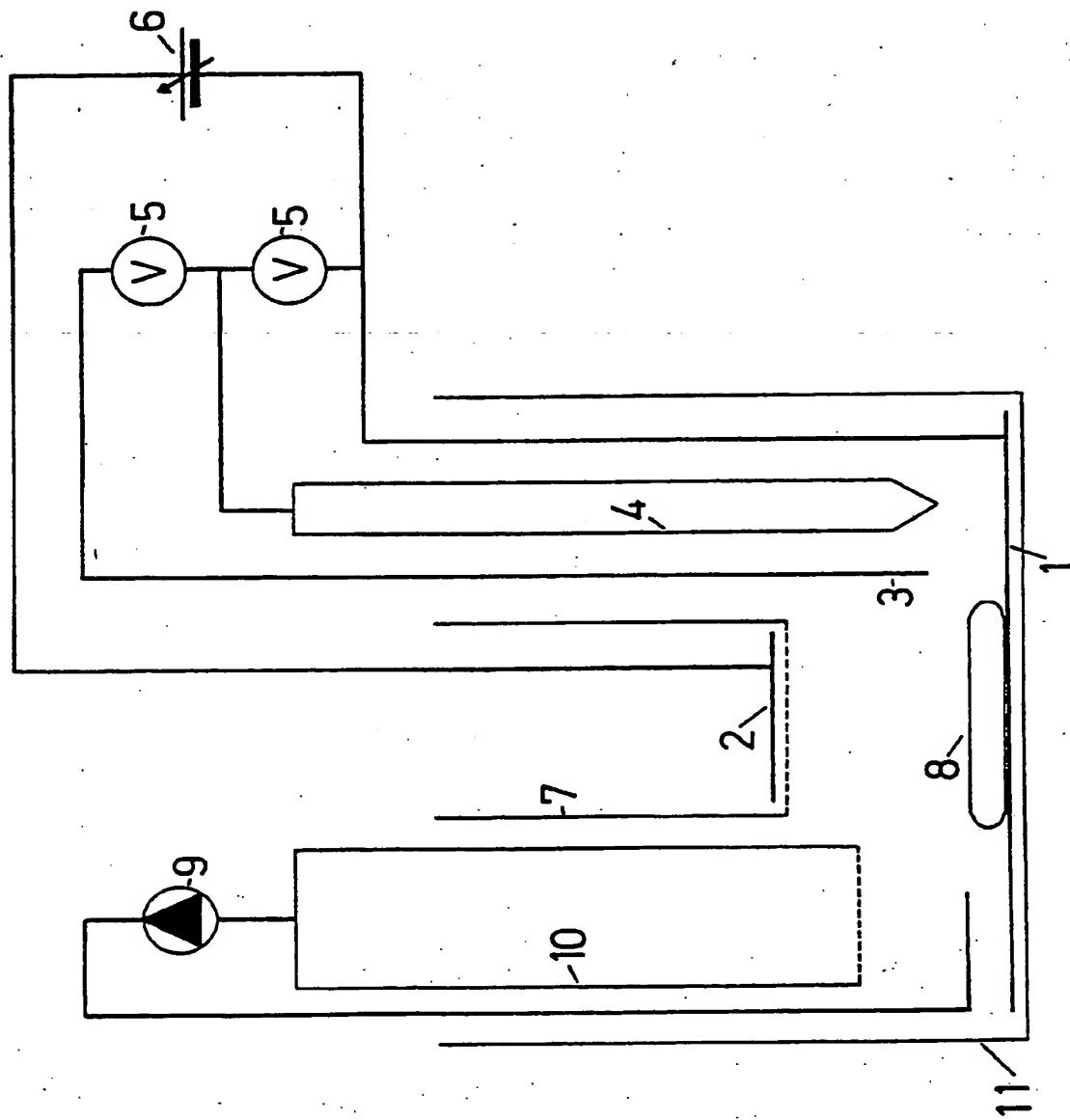
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A- 8603194	05-06-86	EP-A, B	0203122	03-12-86
		JP-T-	62501218	14-05-87
		SU-A-	1493101	07-07-89
		US-A-	4670112	02-06-87
CH-A- 540386	28-09-73	AT-A, B	315123	15-04-74
		BE-A-	757171	07-04-71
		CH-A-	1469970	30-04-73
		DE-A, B, C	1950728	15-04-71
		FR-A-	2065204	23-07-71
		GB-A-	1316370	09-05-73
		SE-B-	370256	07-10-74
DE-C- 139567		None		
FR-A- 319390		None		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/AT 90/00052

<b>I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.CI 5 D 06 P 1/22		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationsymbole	
Int.CI. 5	C 25 B, D 06 P, C 09 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	WO, A, 86/03194 (FARMACEUTISK LABORATORIUM FERRING A/S) 5. Juni 1986 siehe Ansprüche; Beispiele	1-6
A	CH, A, 540386 (BASF AG) 30. April 1973 siehe Ansprüche; Beispiele	1-6
A	DE, C, 139567 (FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING) 6. März 1903 siehe das ganze Dokument	1-6
		.. / ..
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
5. September 1990	11. 10. 90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	F.W. HECK 	

1/1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 90/00052

**I. CLASSIFICATION & SUBJECT MATTER** (If several classification symbols apply, indicate all) \*

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC<sup>5</sup> D 06 P 1/22**II. FIELDS SEARCHED**

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
5 IPC	C 25 B, D 06 P, C 09 B

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched \***III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT\***

Category *	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	WO, A, 86/03194 (FARMACEUTISK LABORATORIUM FERRING A/S) 5 June 1986 see claims; example ---	1-6
A	CH, A, 540386 (BASF AG) 30 April 1973 see claims; example ---	1-6
A	DE, C, 139567 (FARBWERKE vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING) 6 March 1903 see the whole document ---	1-6
A	FR, A, 319390 (COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE) 11 November 1902 see the whole document -----	1-6

- \* Special categories of cited documents:<sup>10</sup>
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

**CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search 5 September 1990 (05.09.90)	Date of Mailing of this International Search Report 11 October 1990 (11.10.90)
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR, A, 319390 (COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE) 11. November 1902 siehe das ganze Dokument	1-6

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

AT 9000052  
SA 37567

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/09/90.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8603194	05-06-86	EP-A, B 0203122 JP-T- 62501218 SU-A- 1493101 US-A- 4670112	03-12-86 14-05-87 07-07-89 02-06-87
CH-A- 540386	28-09-73	AT-A, B 315123 BE-A- 757171 CH-A- 1469970 DE-A, B, C 1950728 FR-A- 2065204 GB-A- 1316370 SE-B- 370256	15-04-74 07-04-71 30-04-73 15-04-71 23-07-71 09-05-73 07-10-74
DE-C- 139567		Keine	
FR-A- 319390		Keine	